

М.О. Галушак<sup>1</sup>, Т.О. Паращук<sup>2</sup>, В.М. Бойчук<sup>3</sup>, Л.І. Никируй<sup>3</sup>

## Дослідження термодинамічних властивостей кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS із використанням *ab initio* розрахунків

<sup>1</sup>Івано-Франківський національний технічний університет нафти і газу;  
м. Івано-Франківськ, вул. Карпатська, 15

<sup>2</sup>Івано-Франківський національний медичний університет, вул. Галицька, 1, Івано-Франківськ, 76018, Україна

<sup>3</sup>Фізико-хімічний інститут, ДВНЗ «Прикарпатський національний університет імені Василя Стефаника», вул. Шевченка, 57, Івано-Франківськ, 76018, Україна, E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Із використанням кластерних моделей кубічного сфалериту для стехіометричних ідеальних кристалів ZnX, X=S,Se,Te проведено обчислення величин термодинамічних параметрів за нормальних умов, визначено аналітичні вирази температурних залежностей енергії  $\Delta E$  та ентальпії  $\Delta E$ , вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , ентропії  $\Delta S$ . Розраховано температурні залежності температури Дебая  $\Theta_D$ . Встановлено кореляцію розрахованих термодинамічних ( $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ) і теплових ( $C_V$ ,  $C_P$ ,  $\Theta_D$ ) параметрів ідеальних кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS та основних їх фундаментальних характеристик (ширини забороненої зони  $E_g$ , вкладу йонності  $\delta$ , електронегативності  $\Delta X$ , енергії зв'язку  $D$ , модуля всестороннього стиску  $B$ ).

**Ключові слова:** кластерні моделі, термодинамічні параметри, розрахунки із перших принципів.

Стаття поступила до редакції 11.02.2015; прийнята до друку 02.03.2015.

### Вступ

Основною причиною підвищеного інтересу до напівпровідників типу II-VI є їх широке застосування як в практичній діяльності, так і в модельних дослідженнях. Зокрема, цинк халькогеніди використовуються у напівпровідниковій і квантовій електроніці – сонячних батареях й детекторах X- та  $\gamma$ -випромінювання, лазерах, приймачах інфрачервоного випромінювання [1-3].

Для ефективної реалізації описаних застосувань потрібна велика за обсягом інформація про властивості кристалів. Серед них значне місце посідають термодинамічні параметри [4]. Дослідження цих параметрів у напівпровідниках є важливим для розуміння процесів фононного теплопереносу у твердих тілах, отримання інформації про динаміку кристалічної ґратки.

Незважаючи на тривале практичне використання досліджуваних у дисертаційній роботі матеріалів, актуальною задачею на даний час залишається визначення термодинамічних параметрів, їх температурних змін, отримання надійних та однозначних експериментальних і теоретичних даних про узгодженість термодинамічних параметрів із фундаментальними властивостями напівпровідників.

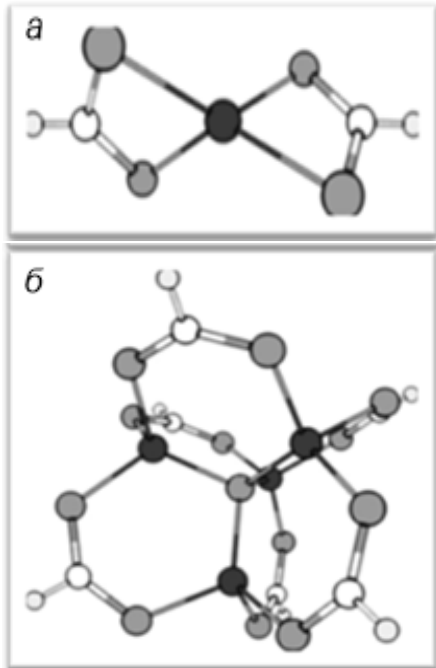
Розвиток теоретичних методів вивчення

структури, електронної та фононої підсистем на основі розрахунків із перших принципів дозволяють з великою точністю обчислювати ряд характеристик кристалів, здійснювати теоретичну інтерпретацію їх фізико-хімічних властивостей. Однак, не дивлячись на те, що сьогодні розроблено цілий спектр потужних комп'ютерних програм для практичної реалізації цих методів, вони не є універсальними. Для кожної сполуки та для кожної поставленої задачі потрібно розробити свій унікальний підхід. Тому застосування таких розрахункових комплексів відноситься до пріоритетних завдань сучасної науки.

### I. Методика дослідження

Розглянемо характер зв'язку кристалів II-VI: ZnS, ZnSe, ZnTe, CdS, CdSe, CdTe, враховуючи конфігурацію валентних електронів для складових атомів: Zn -  $3d^{10}4s^2$ , Cd -  $4d^{10}5s^2$ , S -  $3s^23p^4$ , Se -  $4s^2 4p^4$ , Te -  $5s^25p^4$ . Електронна структура сполук II-VI детально висвітлена у роботі [5]. Тобто, у системі Me-X присутні два валентні електрони металу та чотири валентні електрони халькогену. Кожен атом металу (халькогену) у кубічній фазі сфалериту має чотири сусідні атоми халькогену (металу), звідки слідує, що у двох зв'язках Me-X бере участь три електрони атома

халькогену та один електрон атома металу (два електрони на один зв'язок).



**Рис. 1.** Моделі кластерів сфалеритних (а, б) фаз кристалів ZnX (X = S, Se, Te): а – А (ZnC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>X<sub>4</sub>), б – В (Zn<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>X<sub>13</sub>).

Граничні умови кластерів утворено на основі наступних міркувань. Двом крайовим атомам халькогену відповідають три електрони на два зв'язки. Тобто, залишається п'ять позицій електронів на два зв'язки, які не скомпенсовані. Для компенсації цих позицій електронів у кластер додавали атоми карбону (С), які займають чотири позиції електронів від халькогену і ще одну некомпенсовану позицію електрона компенсували атомом гідрогену (Н). Тобто, на двох атомах халькогену є п'ять некомпенсованих позицій електронів, які компенсуються п'ятьма електронами атомів карбону і гідрогену.

Тобто, для розрахунків термодинамічних параметрів було запропоновано моделі двох кластерів: «малого» (рис. 1,а) та «великого» (рис. 1,б).

У «малому» кластері структури сфалериту ZnX (Zn+4X) компенсація обірваних зв'язків реалізована чотирма електронами атома Карбону С та одним електроном атома Гідрогену Н, що відповідає формулі ZnC<sub>2</sub>H<sub>2</sub>X<sub>4</sub> (рис. 1,а).

Модель «великого» кластера включає у собі, окрім трьох структур попереднього кластера ще атоми Zn і X (X=S, Se, Te), що відповідає формулі Zn<sub>4</sub>C<sub>6</sub>H<sub>6</sub>X<sub>13</sub> (рис. 1,б).

Основним фіксованим параметром для побудови кластерів є параметр ґратки, який задається наперед при розрахунку. Тобто, задача із побудовою кластера вважається завершеною, якщо кристалографічні параметри кластерів після оптимізації лежать у межах 1 % похибки, що і визначає раціональність такого вибору. Застосування представлених кластерних моделей дозволяє проводити розрахунки термодинамічних характеристик з достатньою точністю навіть при використанні невеликих кластерів.

Обчислення термодинамічних параметрів проводили за допомогою пакету програм Firefly в рамках теорії методу функціоналу густини (DFT), з використанням гібридного базисного набору валентних електронів V3LYP [5]. Візуалізація просторових структур здійснювалася з використанням Chemcraft.

## II. Результати та обговорення

У роботі, на основі розрахунків із перших принципів отримано температурні залежності енергії ΔE, ентальпії ΔH, вільної енергії Гіббса ΔG, ентропії ΔS кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe та CdS, CdSe, CdTe на основі розроблених моделей "малого" (А) та "великого" (В) кластерів для сфалеритних фаз (рис. 1).

Отримані із квантово-хімічних розрахунків результати для ΔE(T), ΔH(T), ΔG(T) в інтервалі температур T = (100-1000) К для ZnX та T = (50-700) К для CdX апроксимовані лінійними функціями вигляду (таблиця 1):

$$\Delta E(T) [\Delta H(T), \Delta G(T)] = a_i T + b_i \quad (1)$$

а для ΔS:

$$\Delta S(T) = a_i \ln(T) - b_i \quad (2)$$

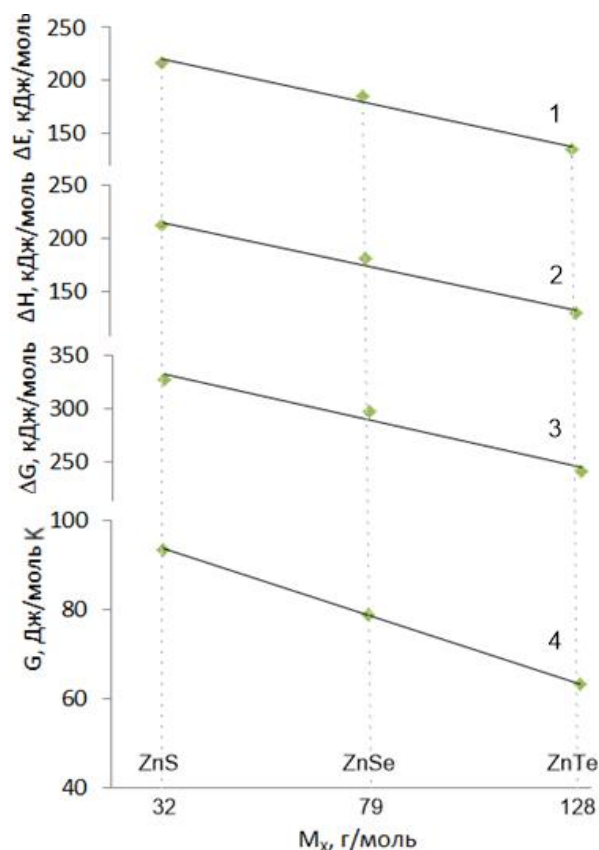
**Таблиця 1**

Коефіцієнти (a<sub>i</sub>, b<sub>i</sub>) апроксимації температурних залежностей термодинамічних параметрів (вирази (1) і (2)) кристалів цинк (T = (100-1000) К) і кадмій (T = (50-700) К) халькогенідів ZnX (X = S, Se, Te).

Термодинамічний параметр	ZnS		ZnSe		ZnTe	
	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>	a <sub>i</sub>	b <sub>i</sub>
Енергія ΔE*	0,0633	197,79	0,0632	166,55	0,0636	115,35
Ентальпія ΔH*	0,0429	199,83	0,0441	168,12	0,0459	116,41
Вільна енергія Гіббса ΔG*	0,3803	214,15	0,3744	185,32	0,3597	133,97
Ентропія ΔS**	44,525	170,39	43,033	166,66	40,098	165,53

\*[ $\Delta E$ ], [ $\Delta H$ ], [ $\Delta G$ ], [ $b_i$ ] = кДж/моль, [ $a_i$ ] = кДж/(моль·К);

\*\*[ $\Delta S$ ], [ $b_i$ ] = Дж/(моль·К), [ $a_i$ ] = Дж/(моль·К<sup>2</sup>).



**Рис. 2.** Залежність розрахованих термодинамічних параметрів сфалеритних кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe від атомної маси халькогену X (X = S, Se, Te) при T = 300 K: 1 – енергії  $\Delta E$ , 2 – ентальпії  $\Delta H$ , 3 – вільної енергії Гіббса  $\Delta G$ , 4 – ентропії  $\Delta S$ .

При цьому, за сталої температури, їх абсолютні значення зменшуються у ряді ZnS → ZnSe → ZnTe, що зумовлено зміною енергії ґратки та внеску величини йонності у зв'язках (рис. 2) [6-8].

На основі обчислених коливальних спектрів проведено розрахунок молярних ізохорних  $C_V$  та ізобарних  $C_P$  теплоємностей кристалів MeX у широкому температурному інтервалі, окремі результати яких співставлені із експериментом (рис. 3). Температурні залежності теплоємностей апроксимовано функцією C (таблиця 2):

$$C = a_i + b_i \cdot 10^{-3}T - c_i \cdot 10^5 T^{-2} \quad (3)$$

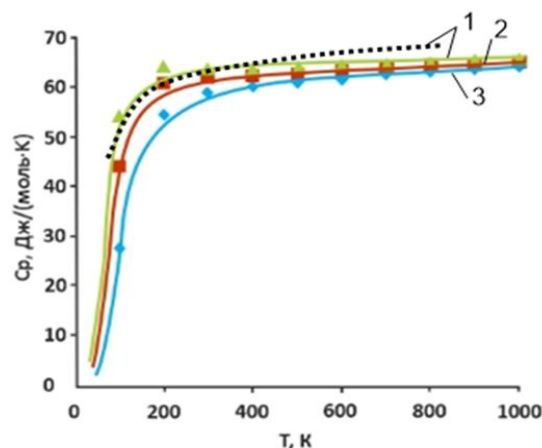
**Таблиця 2**

Коефіцієнти  $a_i$ ,  $b_i$ ,  $c_i$  апроксимації температурних залежностей (3) ізохорних  $C_V$  та ізобарних  $C_P$  теплоємностей кристалів ZnX (T = (100-1000) K), CdX (T = (50-700) K) (X = S, Se, Te)

Кристали	$C_V$ , Дж/(моль·К)			$C_P$ , Дж/(моль·К)		
	$a_i^*$	$b_i^*$	$c_i^*$	$a_i^*$	$b_i^*$	$c_i^*$
ZnS	42,608	5,393	1,719	56,347	0,829	3,356
ZnSe	44,131	4,182	3,711	58,367	0,817	4,354
ZnTe	48,0859	0,14	1,033	60,760	0,418	3,706

\*[ $a_i$ ]=Дж/(моль·К); [ $b_i$ ]= (Дж/моль·К<sup>2</sup>); [ $c_i$ ]= (Дж·К /моль).

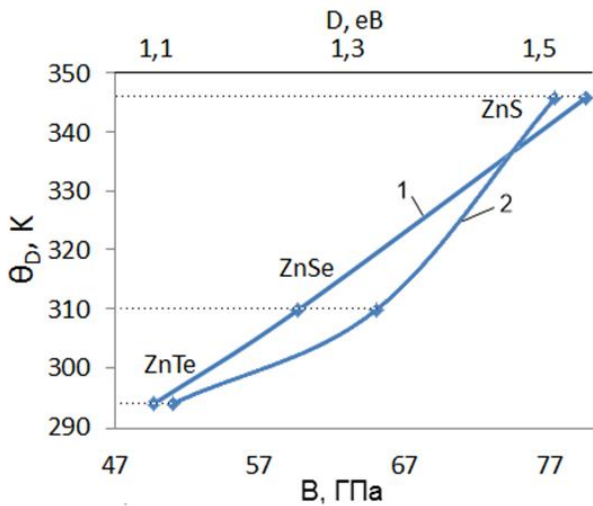
де a, b, c – сталі коефіцієнти, значення яких наведено у таблиці 2.



**Рис. 3.** Температурні залежності ізобарних молярних теплоємностей  $C_P$  кристалів цинк халькогенідів (1 – ZnTe, 2 – ZnSe, 3 – ZnS): точки – розрахунок із перших принципів, лінії – апроксимації аналітичними функціями (3), точкова крива – експеримент для ZnTe.

Варто зазначити, що результати, отримані на основі вибраних моделей для ab initio розрахунків, добре узгоджуються у широкій області температур (T = 100-1000 K) як із теорією теплоємності твердого тіла Дебая та Ейнштейна, так і з експериментальними даними [1,4,10].

Слід зауважити, що сталі величини  $a_i$  у виразі для теплоємностей  $C_V$  і  $C_P$  (3) проявляють тенденцію до зростання у ряді ZnS → ZnSe → ZnTe. Це може бути зумовлено особливостями фонованого спектру у кристалах та підтверджується, зокрема, і величинами визначених температур Дебая  $\Theta_D$ , які для області температур T = (100-1000) K спадають у ряді ZnS → ZnSe → ZnTe (рис. 4), що є наслідком зменшення частоти коливань атомів та модуля всестороннього стиску B при відзначеному переході внаслідок зменшення енергії зв'язку [D] між атомами халькогену й металу у кристалічній ґратці (рис. 4).



**Рис. 4.** Залежність температури Дебая  $\Theta_D$  від енергії зв'язку ( $D - 1$ ) та модуля всестороннього стиску ( $B - 2$ ) в ряді  $ZnS \rightarrow ZnSe \rightarrow ZnTe$  при  $T = 300K$ .

Результуючі значення розрахунків теплоємності при різних температурах підставляли у вираз (4):

$$c_{v,m} = 9R \left( \frac{T}{\Theta} \right)^3 \int_0^{\frac{T}{\Theta}} \frac{x^4 e^x}{(e^x - 1)^2} dx \quad (4)$$

і розв'язували відносно величини  $\Theta_D$ . Розраховані нами результати і літературні значення температури Дебая наведено у табл.3.

**Таблиця 3**

Температура Дебая  $\Theta$  кристалів ZnTe, ZnSe, ZnS

T, K	ZnTe	ZnSe	ZnS	ZnS [10]
	Розрах.	Розрах.	Розрах.	Літ.
0	-	-	-	379,48
100	311,3	329,2	469,2	-
200	297,2	310,4	350,2	-
298	293,9	309,8	345,8	370,17
400	289,8	309,6	345,5	-
500	288,7	309,4	344,4	-
600	288,2	308,8	342,9	354,17
700	287,7	308,1	341,5	-
800	287,1	307,7	340,2	-
900	286,2	306,9	339,2	336,1
1000	286,2	306,2	338,3	-

Також, у таблиці наведено значення температури Дебая для ZnS при температурах 0 K, 298 K, 600 K та 900 K [9], із яких видно, що ці значення спадають із зростанням температури. Аналогічна залежність у наших розрахунках спостерігається для усього діапазону температур.

Значення температури Дебая  $\Theta = 309,8 K$ , розраховане нами для кристалів ZnSe, узгоджується із

значенням роботи [9]  $\Theta = 291 \pm 2 K$ , а також із значенням  $\Theta = 295 \pm 6 K$ , яке було розраховане Колінсом із вимірювань пружних констант, виконаних Лі [10].

Значення температури Дебая  $\Theta = 345,8 K$  розраховане для кристалів ZnS, екстрапольоване із значень  $C_v$ , добре узгоджується із значенням роботи [9]  $\Theta = (339 \pm 2) K$ , а також із значенням  $\Theta = (334 \pm 6) K$ , яке було розраховане із вимірювань пружних констант [10].

Із таблиці 3 видно, що температура Дебая змінюється із температурою на величину, не більшу ніж 20 %, що є прогнозовано при порівнянні теорії Дебая із експериментальними результатами. Також обґрунтованим є те, що параметр  $\Theta$  спадає із зростанням порядкового номеру елемента, оскільки границя максимальної частоти коливань залежить від енергії ґратки.

## Висновки

1. На основі кристалографічних параметрів та електронної будови ідеальних стехіометричних кристалів II-VI розроблені моделі кластерів для сфалеритних і вюрцитних фаз: структура сфалериту змодельована за допомогою насичення крайових зв'язків дводендантними лігандами із атомів карбону та гідрогену, а модель вюрциту реалізовували за допомогою класичних кластерів та системи рівнянь, утворених на основі їх структури.
2. Із перших принципів та використання одноелектронних рівнянь Хартрі-Фока і Коно-Шема та з урахуванням електронної кореляції у рамках теорії методу функціоналу густини розраховані енергія  $\Delta E$ , ентальпія  $\Delta H$ , вільна енергія Гіббса  $\Delta G$ , ентропія  $\Delta S$  сфалеритних фаз ідеальних стехіометричних кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe і знайдені їх аналітичні вирази для широкого температурного інтервалу.
3. На основі обчислених коливальних спектрів із перших принципів проведено розрахунок і порівняно із експериментом ізохорні  $C_v$  та ізобарні  $C_p$  молярні теплоємності стехіометричних кристалів цинк, температурні залежності яких апроксимовані аналітичними функціями вигляду  $c = a + b \cdot 10^{-3}T - c \cdot 10^{-5} \cdot T^{-2}$ , де  $a, b, c$  – коефіцієнти, які залежать від структури та виду матеріалу. Встановлено кореляцію між значеннями коефіцієнта  $a$  і йонозаміщенням в аніонній підґратці.
4. Із температурних залежностей молярних ізохорних теплоємностей  $C_{v,m}(T)$  і теорії Дебая визначено температурні залежності температури Дебая  $\Theta_D$  для кристалів ZnS, ZnSe, ZnTe. Показано, що значення  $\Theta_D$  із температурою змінюється не більше ніж на 20 % (зменшується) і спадає із зростанням порядкового номера елемента у сполуках, оскільки межа максимальної частоти коливань  $f_m$  залежить від енергії ґратки.

Робота підтримана проектом НАТО «Наука заради миру» NATO.NUKR.SFPP 984536 і виконується в рамках держбюджетної теми №01074006768 Міністерства освіти і науки України.

**Галушчак М.О.** – доктор фізико-математичних наук, професор, завідувач кафедри;  
**Паращук Т.О.** – асистент кафедри медичної інформатики, медичної та біологічної фізики;  
**Бойчук В.М.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри експериментальної та теоретичної фізики;  
**Никуруй Л.І.** – кандидат фізико-математичних наук, доцент кафедри фізики і хімії твердого тіла.

- [1] Compensation and deep levels in II-VI compounds / A. Castaldini, A. Cavallini, B. Fraboni [a. oth.] // Materials Science and Engineering. – 1996. – V. B42. – P. 302–305.
- [2] Nelmes R. J. Structural Studies of II–VI Semiconductors at High Pressure / R.J. Nelmes, M.I. McMahon, N.G. Wright, D.R. Allan // J. Phys. Chem. Solids. – 1995. – V. 56, Issues 3-4. – P. 545-549.
- [3] Wei S.-H. Electronic structure of II-VI compounds and their alloys-role of cation d bands / S.-H. Wei, A. Zunger // Journal of Crystal Growth. – 1990. V. 86, №1. – P. 1-7.
- [4] Vasil'ev V. P. Correlations between the Thermodynamic Properties of II-VI and III-VI Phases / V. P. Vasil'ev // Inorganic Materials – 2007. – V. 43, №2 – P. 115-124.
- [5] Zener C. Analytic Atomic Wave Functions / C. Zener // Physical Review. – 1930. – V. 36, № 1. – P. 51-56.
- [6] Okada H. Study on the ZnSe phase diagram by differential thermal analysis / H. Okada, T. Kawanaka, S. Ohmoto // Journ. Cryst. Growth. – 1996. – V. 165, №1–2 – P. 31–36.
- [7] Guskov V. N. P–T–X Phase Equilibrium in the Zn–Te System / V. N. Guskov, J. H. Greenberg, A. S. Alikhanyan, A. M. Natarovsky, T. Feltgen, M. Fiederle, K. W. Benz // Phys. stat. sol. – 2002. – V. 229, № 1. – P. 137–140.
- [8] Barlow D. A. Predicting the temperature for the solid–solid phase transition in II–VI semiconductor alloys / D.A. Barlow // Journal of Physics and Chemistry of Solids – 2013. – V. 74, N 3 – P. 406-409.
- [9] Structural and Optoelectronic Properties of Unsaturated ZnO and ZnS Nanoclusters / G. Mallocci, L. Chiodo, A. Rubio // Journ. of Phys.Chem. – 2012. – V. 116. – P. 8741–8746.
- [10] First-principles calculations for electronic, optical and thermodynamic properties of ZnS / Hu Cui-E, Zeng Zhao-Yi, Cheng Yan [a. oth.] // Chinese Physics B. – 2008. – V. 17, № 10. – P. 3867-3874.

M.O. Galushchak<sup>1</sup>, T.O. Parashchuk<sup>2</sup>, L.I. Nykyruy<sup>3</sup>, V.M. Boychuk<sup>3</sup>

## Investigation of Thermodynamic Properties in ZnTe, ZnSe, ZnS Crystals using *ab initio* Calculations

<sup>1</sup>Ivano-Frankivsk national technical university of oil and gas,  
15, Karpatska str., Ivano-Frankivsk, 76019, Ukraine

<sup>2</sup>Ivano-Frankivsk national medical university,  
1, Halytska str., 76018, Ukraine

<sup>3</sup>Physical-Chemical Institute,

<sup>3</sup>SHHE "Vasyl Stefanyk Precarpathian National University"  
57, Shevchenko Str., Ivano-Frankivsk, 76018, Ukraine,  
E-mail: taras-parashchuk@i.ua

Using cluster models for cubic sphalerite for stoichiometric ZnX, X = S, Se, Te crystal was spent calculation of values of thermodynamic parameters under normal conditions, and was defined the analytical expressions of temperature dependences of energy  $\Delta E$  and enthalpy  $\Delta H$ , Gibbs free energy  $\Delta G$ , entropy  $\Delta S$ . It was calculated temperature dependences of the Debye temperature  $\Theta_D$ . The correlation between thermodynamic ( $\Delta E$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta G$ ,  $\Delta S$ ), heat ( $C_v$ ,  $C_p$ ,  $\Theta_D$ ) parameters of ideal crystals ZnTe, ZnSe, ZnS and their main fundamental characteristics (band gap  $E_g$ , the contribution of ionization  $\delta$ , electronegativity  $\Delta X$ , binding energy  $D$ , comprehensive compression module  $B$ ) have been found.

**Keywords:** Cluster Models, Thermodynamic Parameters, First Principle Calculations, Debye Temperature.